

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 51-111857

(43)Date of publication of application : 02.10.1976

(51)Int.Cl.

C08L 59/00
C08K 5/24
// (C08L 59/00
C08L 77/00)

(21)Application number : 50-036928

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.03.1975

(72)Inventor : HAMADA MINORU
SUZUKI ISAMU
OSHIMA NOBORU
MARUOKA NOBUO
YOSHIDA TAKEO
SATO TAKESHI

(54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A polyoxymethylene composition to prevent discoloration on reusing of runners or spools while molding by the use of a polyamide as a stabilizer.



(2000円)

特 許 願 (I)

昭和50年3月28日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

- 1 発明の名称
ポリオキシメチレン組成物
- 2 発明者
山崎 篤夫
向山県葛城郡市瀬通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
佐田 隆 (ほか5名)
- 3 特許出願人
郵便番号530
大阪府大阪市北区堂島浜通1丁目2番地の1
(003) 旭化成工業株式会社
代表者 官 崎 輝
- 4 代理人
郵便番号105
東京都港区芝罘平町1番地虎ノ門産業ビル5階
(6823) 弁護士 清水 猛

特許庁
50.3.28

方式
審査

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-111857

④公開日 昭51.(1976)10.2

②特願昭 50-36728

②出願日 昭50.(1975)3.28

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6714 45
6770 48
7408 48

②日本分類

25(1)D18
25(1)D48
25(1)A29

⑥Int.Cl²

C08L 59/00
C08K 5/2411
(C08L 59/00
C08L 77/00)

明 細 書

- 1 発明の名称
ポリオキシメチレン組成物
- 2 特許請求の範囲
ポリオキシメチレンに、(1)ポリアミドおよび(2)ヒドラジン誘導体を添加してなるポリオキシメチレン組成物。
- 3 発明の詳細な説明
本発明は、再生着色の極めて少ないポリオキシメチレン組成物に関するものである。
ポリオキシメチレンはそのすぐれた機械的性質、電気的性質、疲労特性などの故に、軸受、歯車、その他機械部品及び電気部品などに広く使用されているが、近年、材料費の高騰に対する対策や資源の節約などが真剣に考えられるようになり、それに伴って、ポリオキシメチレンなどの熱可塑性樹脂の射出成形に際して、ランナーやスプルーを粉砕して再生利用することが広く行われている。その際、再生使用に伴う物性の保持は勿論、再生したものゝ着色性が製品の外观の点から極めて重

要である。

ポリオキシメチレンの安定剤としてポリアミドが極めて有効であることは、例えば、特公昭34-54440などにおいてよく知られているが、ポリオキシメチレンにポリアミドを安定剤として用いた組成物は、射出成形に際し、そのランナー、スプルーを粉砕し再生使用すると、著しい着色を呈する。強度の保持という点からは、100%の再生を数回実施しても充分実用に耐えうるのに対し、上記の再生着色という点から再生利用が不可能になる場合が多い。

本発明者は、上記ポリオキシメチレン組成物の再生着色を改良すべく鋭意努力をした結果、意外なことに、上記ポリアミドの他にヒドラジン誘導体を組合せて用いることにより、再生着色の極めて少なくなることを見出した。

本発明は、ポリオキシメチレンに、(1)ポリアミドおよび(2)ヒドラジン誘導体を添加してなるポリオキシメチレン組成物に関するものである。

ここで、ポリアミドとは、ポリマー鎖中に



(但し、Rは水素、アルキル基またはアルコキシ基)

で示される結合を有し、加水分解により、ジカルボン酸とジアミンの混合物および/または ω -アミノカルボン酸の混合物を生じるものである。この中でも融点が220℃以下のものが好ましい。

上記ジカルボン酸としては、炭素数2～30で、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アセライン酸、セバシン酸、イソセバシン酸、ノナメチレンジカルボン酸、デカメチレンジカルボン酸、アイコサン-1,20-ジカルボン酸、オキシジカルボン酸、3,9-ビス-(7-カルボキシル)ヘプチル-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどがある。

上記ジアミンとしては、炭素数2～13で、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ビス- γ -アミノブ

ジピン酸より合成されるポリアミドエーテル、カプロラクタムとカプロラクトンのコポリマー、 ω -ラウロラクタムとカプロラクトンのコポリマーなどがある。

上記ポリアミドの添加量は、ポリオキシメチレン100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.3～2重量部である。

本発明に用いられるヒドラジン誘導体としては、(i)モノカルボン酸ヒドラジド、(ii)ジカルボン酸ヒドラジド、(iii)脂肪族炭化水素基置換ヒドラジン、(iv)N-置換-モノカルボン酸ヒドラジドがある。

上記(i)の化合物としては、アセトヒドラジド、ラウロヒドラジド、ステアロヒドラジドなどがある。

上記(ii)の化合物としては、シュウ酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ヒドラジドなどがある。

上記(iii)の化合物としては、ドデシルヒドラジン、セチルヒドラジンなどがある。

上記(iv)の化合物としては、例えば、次式で示さ

特開昭51-111857(2)

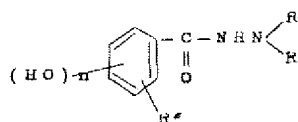
ロビルエーテル、ビスアミノ-メチル-シクロヘキサン、3,9-ビス-(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカンなどがある。

また、上記 ω -アミノモノカルボン酸としては、炭素数3～13で、例えば、 γ -アミノ酪酸、 ϵ -アミノカプロン酸、13-アミノトリデカン酸などがある。

本発明に用いられるポリアミドには、ラクタムとラクトンの共重合体であるポリアミドエステルも含まれる。また、ジアミンとして上記ジアミン以外に、ポリオキシアルキレン- ω, ω' -ジアミンを用いたポリアミドエーテルも使用しうる。

本発明に用いられるポリアミドとしては、例えば、ポリカプロラクタム、ポリヘキサメチレンジピミドおよびポリヘキサメチレンセバカミドのターポリマー、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6-12、ポリカプロラクタムとポリヘキサメチレンセバカミドのコポリマー、ポリオキシエチレン- ω, ω' -ジアミン(重合度1000)とア

れる化合物がある。



上記ヒドラジン誘導体は、ポリオキシメチレン100重量部に対し、通常0.001～0.5重量部添加される。ヒドラジン誘導体の添加方法としては、ポリオキシメチレン、ポリアミドあるいは他の添加剤と同時に添加してもよい。予めポリアミドとヒドラジン誘導体とを混合した後、ポリオキシメチレンに添加してもよい。勿論その他の方法でも添加されうる。

本発明で用いられるポリオキシメチレンとは、オキシメチレンホモポリマーおよび大部分がオキシメチレン連鎖よりなるコまたはターポリオキシメチレンであり、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒドの環状オリゴマーであるトリオキサン、テトラオキサンなどを単独に、またはこれらと共重合可能なコモノマーとを重合または共重合して

得たものを、末端からの分解に対し安定化したものである。

本発明の組成物には、上記ポリアミド、ヒドラジン誘導体の他に、通常酸化防止剤が添加される。酸化防止剤としては、例えば、4,4'-ブチリデン-ビス-(6-tert.-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-ブチリデン-ビス-(4-メチル-6-tert.-ブチルフェノール)、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert.-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサジオール-ビス-3-(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、テトラキス-[メチレン-(3,5-ジ-tert.-ブチル-4-ヒドロキシハイドロキシナメート)]-メタンなどがある。

本発明組成物には、その他、通常公知の添加剤も添加される。

次に本発明の実施例を示す。実施例中の部および多は、すべて重量基準である。

実施例 1

ポリオキシメチレンジアセテート [MI(190

特開 昭51-111857(3)

℃) ≒ 15.0 g/10 分] 100 部に、カプロラクタムとカプロラクトン(モル比 85 対 15)より合成されたポリアミドエステル 0.5 部、2,2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert.-ブチルフェノール)(以下、2246 と略称) 0.3 部およびセバシン酸ジヒドラジド 0.05 部添加し、50 mmφ 押出機を用いて混合した後、射出成形により 110 × 100 × 3 mm の平板を成形した(射出成形条件: シリンダー温度 200℃、射出時間 15 sec、冷却時間 20 sec、金型温度 80℃)。成形板を粉砕し、再び成形をくり返し、成形板の着色度を測色色差計 MD-5 型(日本電色工業製)を用いて測定した。また比較のため、上記セバシン酸ジヒドラジドを添加しないものについても同様の試験を行なった。結果をオ 1 表に示す。

オ 1 表

再生回数	項 目	実施例 1	比較例 1
0	L (明度)	88.1	85.9
	aL (黄度)	2.3	2.5
5	L (明度)	81.5	75.0
	aL (黄度)	5.0	9.6

実施例 2 ~ 5

ポリオキシメチレンジアセテート [MI(190℃) ≒ 19.0 g/10 分] 100 部、2246 0.3 部およびポリカプロラクタム(38%) / ポリヘキサメチレンアジバミド(35%) / ポリヘキサメチレンセバカミド(27%) のターポリアミド 0.7 部よりなる混合物 101 部に、オ 2 表に示すようなヒドラジン誘導体を添加し、実施例 1 と同様な試験を行なった。結果を同じくオ 2 表に示す。

オ 2 表

		実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
アジピン酸ジヒドラジド		0.03	—	—	—	—	0.03
セバシン酸ジヒドラジド		—	0.1	—	—	—	—
ステアリン酸ヒドラジド		—	—	—	0.2	—	—
ドデシルヒドラジン		—	—	0.02	—	—	—
再生 0 回目	L (明度)	88.0	85.9	85.3	85.5	85.4	成性形不 時良 の 熱 安 定
	aL (黄度)	2.5	3.0	3.5	2.7	2.1	
再生 5 回目	L (明度)	80.5	81.2	79.5	79.8	76.5	
	aL (黄度)	5.1	4.4	5.5	4.6	10.1	

* 比較例 3 にはターポリアミドは添加されていない

実施例 6

トリオキサンとエチレンオキサイド(2.5%)を共重合して得られたコポリオキシメチレンの不安定末端部分を処理したもの 100 部に、ポリオキシエチレン-ω,ω'-ジアミン(重合度 400)とアジピン酸より得られたポリアミドエーテル

0.5部、2.248 0.25部および稀酸ジヒドロ
ジド0.025部を混合し、実施例1と同様の試験
をした。また比較のために、稀酸ジヒドロジドを
添加しないものについても同様の試験をした（比
較例4）。結果を表3表に示す。

表 3

		実施例 6	比較例 4
再生0回	L (明度)	85.6	85.4
	4L (黄度)	3.2	3.5
再生5回	L (明度)	81.0	74.3
	4L (黄度)	6.2	10.1

代理人 井 堀 士 清 水 猛

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
(2) 願 書 副 本 1 通
(3) 委 任 状 1 通

6 前記以外の発明者

岡山県倉敷市潮通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
スズ カ イサム
鈴木 勇
岡山県倉敷市潮通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
アサヒ カ セイ コウギヨウ ナイ
大 島 ノボル
岡山県倉敷市潮通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
アサヒ カ セイ コウギヨウ ナイ
丸 岡 信 夫
岡山県倉敷市潮通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
アサヒ カ セイ コウギヨウ ナイ
吉 田 武 郎
岡山県倉敷市潮通3丁目1番1
旭化成工業株式会社内
アサヒ カ セイ コウギヨウ ナイ
佐 藤 トヲ
武 蔵